

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-064851

(43)Date of publication of application : 12.04.1984

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
// C08F 2/44
C08G 85/00
C08K 5/23

(21)Application number : 57-173892

(22)Date of filing : 05.10.1982

(71)Applicant : KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD

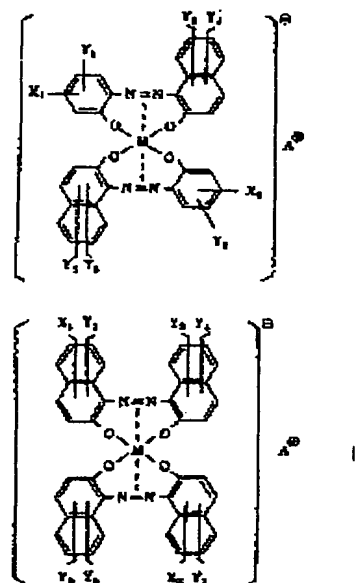
(72)Inventor : INABA NAOMI
TAKAHASHI JIRO
TAKAGIWA HIROYUKI
TAMAKI KIKUJI
TEZUKA TOSHIKI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner for developing an electrostatic charge image having excellent stability of a charge characteristic and durability at a low cost by polymerizing a monomer in the presence of a specific dye.

CONSTITUTION: A monomer is polymerized in the presence of the dye expressed by the formula I or II [M is Cr, Co; A⁺ is cation; X₁, X₂ are H, halogen atom, sulfone, carboxyl, nitro, -SO₂N(R₁)(R₂), -COON(R₁)(R₂); Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, Y₅, Y₆ are H, halogen atom, sulfone, carboxyl, -SO₂(R₁)(R₂), -CON(R₁)(R₂), -NHSO₂ R₃, -NHCOR₄(R₁, R₂ are H, alkyl; R₃, R₄ are H, alkyl, phenyl)]. The amt. of the metallic complex to be added to a toner is preferably 0.1W5pts.wt. The applicable monomer is vinyl monomer having self-polymerizability, dibasic acid and glycol, etc. from which a polyester resin can be produced, and is more preferably a vinyl monomer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—64851

⑤ Int. Cl.³
G 03 G 9/08
// C 08 F 2/44
C 08 G 85/00
C 08 K 5/23

識別記号
CAH

庁内整理番号
7265—2H
7102—4 J
6537—4 J
7342—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月12日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全14頁)

⑭ 静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

⑮ 特 願 昭57—173892

⑯ 出 願 昭57(1982)10月5日

⑰ 発 明 者 稲葉直美

八王子市石川町2970番地小西六
写真工業株式会社内

⑰ 発 明 者 高橋次朗

八王子市石川町2970番地小西六
写真工業株式会社内

⑰ 発 明 者 高際裕幸

八王子市石川町2970番地小西六

写真工業株式会社内

⑰ 発 明 者 玉城喜久志

日野市さくら町1番地小西六写
真工業株式会社内

⑰ 発 明 者 手塚敏明

日野市さくら町1番地小西六写
真工業株式会社内

⑱ 出 願 人 小西六写真工業株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番
2号

⑲ 代 理 人 弁理士 坂口信昭 外1名

明 細 書

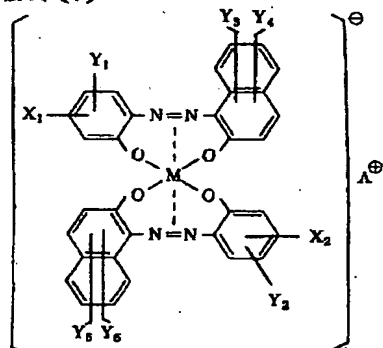
1. 発明の名称

静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

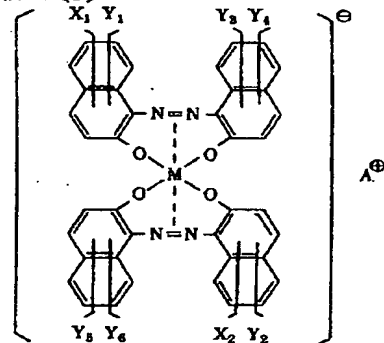
2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式 (I) 又は (II) で示される染料の存在下に単量体を重合して得られる重合体を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

一般式 (I)



一般式 (II)



(式中、MはCrまたはCo、A⁺はカチオン、X₁およびX₂は水素原子、ハロゲン原子、スルホン基、カルボキシル基、ニトロ基、 $-\text{SO}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ 又は $-\text{CON} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ 、Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅およびY₆は水素原子、ハロゲン原子、スルホン基、カルボキシル基、 $-\text{SO}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ 、 $-\text{CON} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ 、 $-\text{NHSO}_2\text{R}_3$ 又は $-\text{NHCOOR}_4$ を表わし、R₁およびR₂は水素原子又はアルキル基、R₃およびR₄は水素原子、アルキル基又はフェニル基を表わす。

(2) 上記一般式 (I) 又は (II) で示される染料の存

在下に単量体を重合する工程を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するためのトナーおよびその製造方法に関する。静電荷像を現像する方法には大別して絶縁性溶媒中に各種の顔料および染料を微細に分散させた現像剤を用いる所謂液体現像方法とカスケード法、毛ブラシ法、磁気ブラシ法、インプレッション法、パウダークラウド法などの天然または合成の樹脂にカーボンブラックなどの着色剤を分散含有させたトナーと呼ばれる微粉末現像剤を用いる所謂乾式現像方法とがあり、本発明は後者の乾式現像方法において使用するトナーに関する。

乾式現像方法において使用されるトナーは、天然または合成の樹脂に着色剤を混合し、高温で溶融練肉し、得られた混合物を室温まで冷却し、さらにトナーとして必要な粒径の微粒子に粉碎し製造されるが、当該製造方法によって得られる微粉

- 3 -

ているように重合法による方法が提案されている。

これらは所謂懸濁重合法によるものであって、重合性単量体、重合開始剤および着色剤を成分とする重合組成物を水分散媒中に懸濁し重合して直接的にトナーを製造するものである。

この方法は、生成されるトナーの粒子が球形であって流動性が優れており、しかも製造工程が簡略であってコストも低廉という長所を有する。

しかしながら、この重合法においては反応開始剤のトラップや重合反応の副産物質となりやすく、重合反応に影響を与える荷電制御剤は使用できず、また使用し得る場合でも量的に制限されるため満足すべき荷電制御性を有するトナーを製造することができないという欠点を有する。

また特公昭36-10231号公報に記載されているように界面活性剤で処理することによって荷電制御をおこなった場合には界面活性剤の揮発依存性が直接トナーの荷電特性に影響を与え、トナーの摩擦帯電特性を著しく不安定にするという欠点を生じてくる。

- 5 -

体の粒径分布は非常に広くて実用に供し得るトナーを得るためには更に分級工程に付さなければならず結局工程が複雑でコストが高いという当該方法自体の欠点がある。

静電荷像現像用トナーの極性制御剤となり得る合金風染料を静電荷像現像用トナーに用いることは、特公昭41-12915号等に詳細に説明されている。しかしながら、溶融練肉時に着色剤、極性制御剤等の熱分解が行なわれ、荷電制御剤の均一分散が困難であり、多数の工程を経て製造されたトナーの極性が安定しないという不都合があった。また荷電制御剤の脱離やキャリア汚染が起きやすく現像剤の連続使用における寿命が短かく、改良が必要とされていた。

一方、粉碎工程を含まずに直接的に着色重合体微粒子を得る方法として、例えば特公昭36-10231号公報、特公昭47-51830号公報、特公昭51-14895号公報、特開昭53-17735号公報、特開昭53-17736号公報および特開昭53-17737号公報に記載され

- 4 -

また、特公昭51-14895号公報にあるようにトナー結着剤用樹脂を調整する単量体において、単量体を極性基の置換した単量体を用いて荷電制御をおこなった場合にはトナー結着剤用樹脂が特殊なものとなるため、定着時のオフセット性、現像剤の長期保存性等、定着性やブロッキングに影響を及ぼす軟化点、ガラス転移点をコントロールするうえで制約を受けるという欠点を有する。

本発明の目的は従来のトナーが有する欠点を解決した新規な静電荷像現像用トナーを提供することにある。

本発明の他の目的は荷電特性の安定性と耐久性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

さらに本発明の他の目的は球形で流動性に優れ、保存安定性の良好な、上記諸目的を達成することができる静電荷像現像用トナーの製造方法を提供することにある。

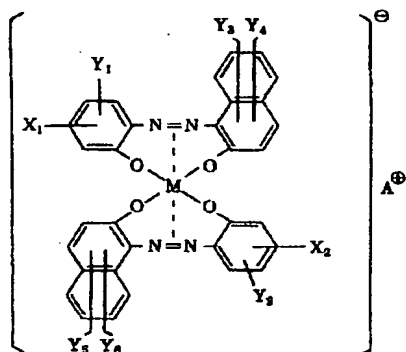
さらに本発明の他の目的は製造コストの安価な静電荷像現像用トナーの製造方法を提供すること

- 6 -

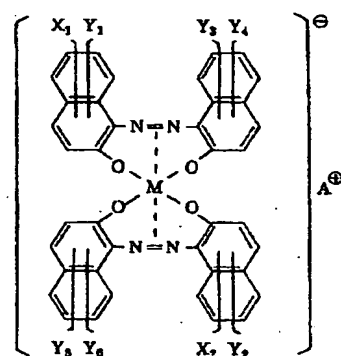
にある。

本発明の上記目的は、下記一般式 (I) 又は (II) で示される染料の存在下に単量体を重合して得られる重合体を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーによって達成される。

一般式 (I)



一般式 (II)



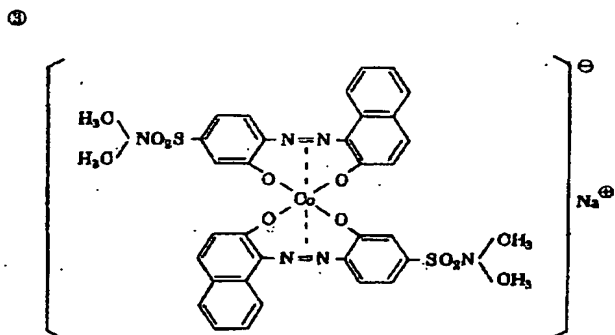
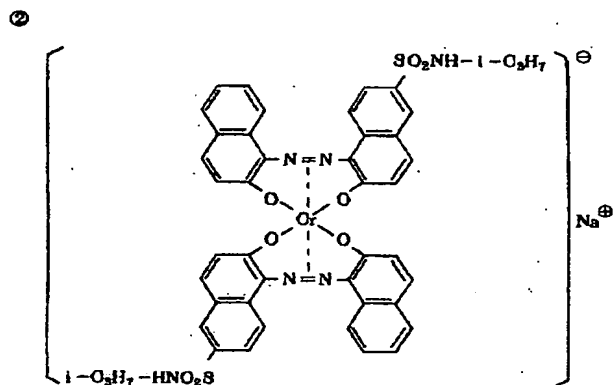
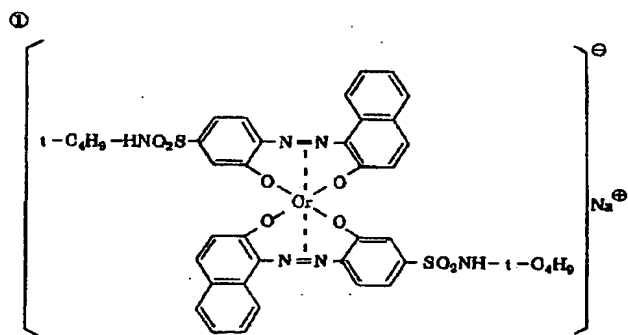
式中、MはCrまたはCo、 A^{\oplus} はカチオン（例えばアルカリ金属）、 X_1 および X_2 は水素原子、ハロゲン原子、スルホン基、カルボキシル基、ニトロ基、 $-SO_2N\begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix}$ 又は $-OON\begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix}$ 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 および Y_6 は水素原子、ハロゲン原子、スルホン基、カルボキシル基、 $-SO_2N\begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix}$ 、 $-OON\begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix}$ 、 $-NHSO_2R_3$ 又は $-NHOOR_4$ を換わし、 R_1 、 R_2 は水素原子又はアルキル基（メチル基・エチル基・プロピル基・ブチル基等）、 R_3 、 R_4 は水素原子、アル

- 7 -

キル基（メチル基・エチル基・プロピル基・ブチル基等）又はフェニル基を換わす。

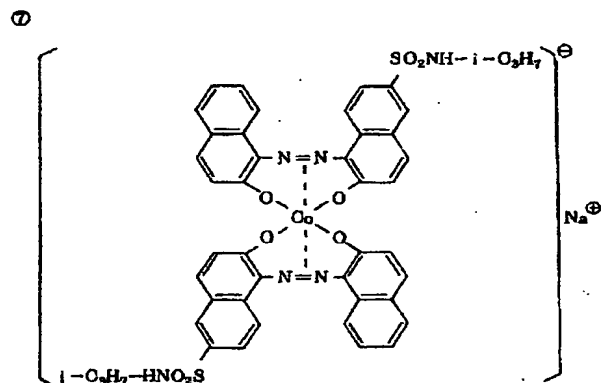
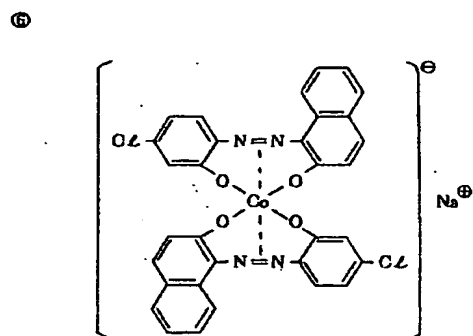
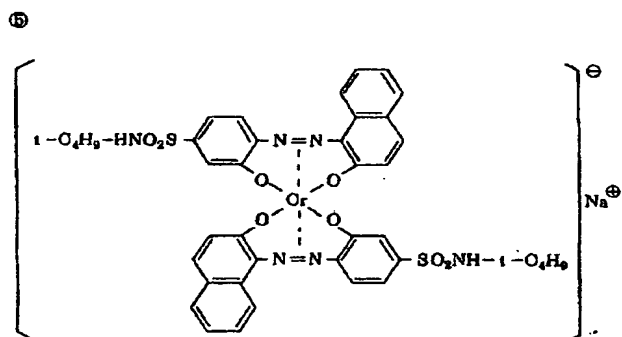
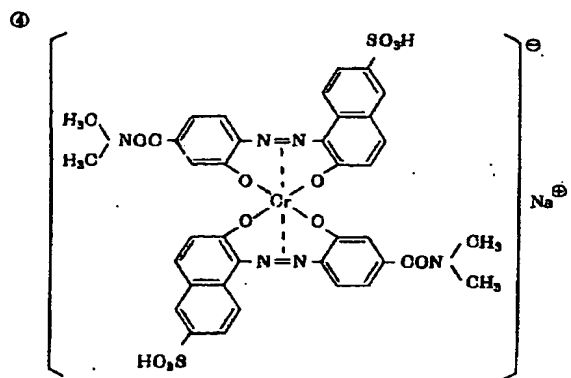
以下に本発明のトナーに用いられる一般式 (I) 又は (II) で表示される染料の具体例を示す。

〔例示化合物〕



- 9 -

- 10 -



-11-

-12-

本発明のトナーに用いる前記一般式〔I〕又は〔II〕で示される染料の合成は、公知の方法で行ないうる。例えば、特公昭41-12915号公報に記載された合成法に準じて合成でき、また、Fe、Ni、Cuの一般式〔I〕又は〔II〕で示される染料も同様に合成することができる。

本発明のトナーへの前記一般式〔I〕又は〔II〕で示される染料の添加量は特に制限されるものではないが、好ましくは、0.1～5重量部である。

本発明のトナーに係わる一般式〔I〕又は〔II〕で示される染料の存在下に重合する単量体としては、例えば次のものが挙げられる。

即ち、重合可能な単量体であれば任意のものが用いられ、自己重合性のあるビニル系単量体でもよいし、例えばポリエステル樹脂を製造することができる二塩基性酸やグリコールの如き単量体であってもよいが、ビニル系単量体が好ましい。

以下に本発明の単量体の具体例を挙げる。例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、

2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブタルスチレン、*p*-*tert*-ブタルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクタルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレンおよびスチレン誘導体が挙げられスチレン単量体が最も好ましい。他のビニル系単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクタール、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -

-13-

-412-

-14-

クロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ローブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸ローオクタール、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ステアシル、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタアクリル酸誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類などを挙げることができる。

これらのビニル系単量体は単独で用いてもよい

-15-

シアネート類としては、p-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート-1,4-ナトラメチレンジイソシアネートなどを挙げることができる。グリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどを挙げることができる。

ポリ尿素樹脂を得る単量体として、ジイソシアネート類としては、p-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、1,4-ナトラメチレンジイソシアネートなどを挙げることができる。ジアミン類としては、エチレンジアミン、ジアミノエチルエーテル、1,4-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノブタンなどを挙げることができる。

エポキシ樹脂を得る単量体として、アミン類としては、エチルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、1,4-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノブタン、モノエタノールアミンなどを挙げることができる。ジエポキシ類としては、ジグリシジ

ル、複数の単量体を組合せて用いて共重合体にしてもよい。

ポリエステル樹脂を得る単量体として、二塩基性酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、セバチン酸、チオグリコール酸、ジグリコール酸などを挙げることができる。グリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1,4-シクロヘキサジメタノール、プロピレングリコールなどを挙げることができる。

ポリアミド樹脂を得る単量体として、カプロラクタム、さらに二塩基性酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、セバチン酸、チオグリコール酸などを挙げることができる。ジアミン類としては、エチレンジアミン、ジアミノエチルエーテル、1,4-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノブタンなどを挙げることができる。

ポリウレタン樹脂を得る単量体として、ジイソ

-16-

ルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

本発明のトナーの製造方法としては、トナーの結着剤樹脂である重合体の合成に重合の工程としては、例えば懸濁重合法、乳化重合法、塊状重合法または溶液重合法などが用いられ、また重合の反応形式としては付加重合、縮合重合、開環重合等が適用される。また前記単量体の重合の過程で着色剤その他トナーの特性付与剤である電荷制御剤、流動化剤などを添加することができ重合終了時そのままトナーとして使用できるように造粒加工することもできるし、前記単量体の重合終了後着色剤等を混合練肉、冷却、粉砕してトナーを製造することもできる。例えば α 、 β -不飽和重合性単量体を重合して得られるビニル系樹脂を用いる場合は単量体100重量部に対し、重合開始剤、必要に応じてブレポリマー5～95重量部、着色剤1～20重量部を加えて窒素気流中で60～120

-17-

-18-

で溶解媒状態で通常の方法によって重合し重合体を得る。

水中で、例えばゼラチン、澱粉、ポリビニルアルコール、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、磷酸カルシウム、タルク、粘度、珪藻土または金属酸化物の粉末等の分散剤の存在下で通常の方法による懸濁重合をするか、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルサルフェート型アニオン乳化剤、ドデシルスルホン酸ソーダ等の界面活性剤の存在下に水溶性重合開始剤を用い、窒素気流下で、40～90℃の通常の方法で乳化重合をするか、通常の塊状重合をするか、前記塊状重合の処方を選定した状態で通常の方法による溶液重合して重合体を得る。

本発明の重合体が縮合重合体または付加重合体の場合は、通常二塩基酸とグリコールとを強酸（例えば硫酸、p-トルエンスルホン酸等）の存在下で100°～180℃に加熱反応または減圧下

で加熱反応して合成する方法によりポリエステル樹脂を作ることが出来る。

また、二塩基性酸とジアミンの塩とを140°～200℃で加熱溶解状態で反応して得る通常のポリアミド樹脂を作ることが出来る。

また、ホルマリンとフェノール類および強酸または塩基の触媒存在下で100°～150℃に加熱して得られる通常の方法によりフェノールホルマリン樹脂を得ることが出来る。

また、グリコールとジイソシアネートの存在下で50°～150℃で加熱反応して得る通常の方法によるポリウレタン樹脂を作ることが出来る。

また、ジアミンとジイソシアネートを20°～100℃で反応して得る通常の方法によるポリ尿素樹脂を作ることが出来る。

本発明に係わる重合体が開環重合体の場合ジアミンとジエポキシ化合物を50°～120℃で反応して得る通常の方法によるエポキシ樹脂を作る事が出来る。

本発明で用いる単量体は単独で用いてもよいが、

-19-

自己重合可能なものおよびその他の単量体を種々組合わせてもよい。

得られた本発明に係わる重合体はすべて環球法による軟化点が100°～170℃であるのが特にトナー用樹脂として有効であり、またガラス転移点が約40°～110℃であるものが有効である。即ち、軟化点が100℃未満の場合は過粉碎されたり、トナーファイルミグ現象が生じて光導電性感光板の汚染を生じ易く、また軟化点が170℃を超える場合はトナーが固いため粉碎が困難となり、しかも定着時に大きな熱量が必要となり定着効率を悪くする。

一方、ガラス転移点が40℃未満の場合には、通常トナーの保存条件が40℃以下であることからコールドフロー現象による塊状化が生じ易く、またガラス転移点が110℃を超える場合には、ローラ定着方法の場合、定着ローラの材質が金属である場合は別としても、たとえばフロン（デュポン製）などでは定着ローラ温度が250℃以上でローラが摩耗し易く、また分解が始まるなど

-20-

ローラ材質に基づく耐熱性の限界によりあまり高温化できないという制約を受けるので、特に高速で定着を行なう場合に十分な定着が行なわれないう欠点を有する。

前記した如く得られた本発明に係わる重合体は、そのまま実用に供せられる微粒子状トナーである場合と、この重合体を粉碎機にかけて粉碎し、例えばジグザグ分級機にかけて分級し、トナーを製造する場合と、この重合体を着色剤等と混合し、練肉機にかけて練肉、冷却および粉碎してトナーを製造する場合のいずれでもよい。

いずれの場合も本発明のトナーの平均粒径は、通常使用されているトナーと同じで、好ましくは7～30ミクロンの範囲にある。そして、50ミクロン以上の大きな粒子を含むと面質のフレが著しく大きくなり、1ミクロン以下の微粉末の粒子を含む場合は微粉末粒子による感光体表面の汚染、感光体の感度低下、画像低下等の現象が生じるので好ましくない。

本発明に係わる重合体は架橋重合体であっても

-21-

-414-

-22-

よい。この架橋重合体はプレポリマーの如く、自己架橋重合するものであつてもよく（この場合自己架橋重合する単量体は他の単量体と併用してもよい）、単量体の重合の際架橋剤を存在させてもよい。

本発明に用いられる架橋剤は、本発明に係わる単量体を架橋重合させるものであれば任意の公知の架橋剤が使用できる。この架橋剤は少なくとも2ケの重合可能なビニル基を有する化合物が好ましい。

具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、 α -ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等の如きジエチレン性不飽和カルボン酸エステル、N, N-

-23-

メチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3個以上のアルコール類およびトリメリット酸、ピロメリット酸などの3個以上のカルボン酸類が架橋剤として本発明に用いられる。

かかる架橋剤の単量体への添加量は0.005~20重量%、好ましくは0.1~5重量%の範囲が選ばれる。この添加量が多すぎると不溶不融となり、トナー用として定着性が悪くなる傾向があり、また少なすぎるとトナーの特性である耐久性、保存性、耐摩耗性などの特性が付与しにくくなる。

本発明において、単量体を本発明の極性制御剤である染料の存在下に重合して重合体を得るが、その重合に際して、重合開始剤を用いてもよい。この重合開始剤としては、例えば過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、オルソクロル過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイルが挙げられる。

本発明のトナーは、前記した方法により重合体

-25-

ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルファイド、ジビニルスルホン等の全てのジビニル化合物および3ケ以上のビニル基を有する化合物が単独であるいは2種以上を組合せて用いられる。

さらにまた、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンテルダルコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキササン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等の二価のアルコール類；マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、インフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらの無水物またはこれらの低級アルコールとのエステルなどの二塩基酸類およびその誘導体；グリセリン、トリ

-24-

を得、トナーとして使用されるが、その際トナーとしての特性を改良するために着色剤、電荷制御剤、流動化剤、プレポリマー、離型剤、流動化剤、磁性体、他の結着剤樹脂等、トナーの特性改良剤を添加してもよい。

本発明のトナーにプレポリマーを用いると、さらにトナーの保存性、耐湿性、荷電特性、ローラ定着方法におけるオフセット防止効果等の定着特性が改良される。

本発明に用いられるプレポリマーとしては反応性プレポリマーが好ましく、この反応性プレポリマーは本発明に係る^お単量体の官能基と反応し得る基を有するプレポリマーである。

これらの反応し得る基としては、カルボキシ基(-COOH)、スルホ基(-SO₃H)、エチレンイミノ基 $\left[\begin{array}{c} R_1OH \\ | \\ N- \\ | \\ R_2OH \end{array} \right]$ (R₁およびR₂は水素原子、メチル基等のアルキル基)、イソシアネート基(-OCN-)、

二重結合基(-CH=CH-)、酸無水物 $\left(\begin{array}{cc} H & H \\ | & | \\ -O- & -O- \\ | & | \\ O=O & O=O \end{array} \right)$

-26-

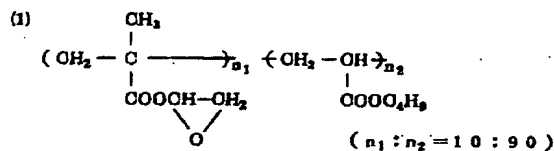
エポキシ基 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH}- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)$ 、ハロゲン原子等が代表的なものとして挙げられる。

前記したブレポリマーの反応性基と単量体との反応は、単に混合しただけで反応するものから、重合開始剤等の触媒の存在下において反応するもの、シナモイル基の如く光照射によって反応するもの等種々の形態のものが含まれる。

これらのブレポリマーの分子量は任意の分子量を有するものが用いられるが、通常は1,000以上さらには2,000～2,000,000、好ましくは5,000～1,000,000の分子量のものをを用いるのが一般的である。

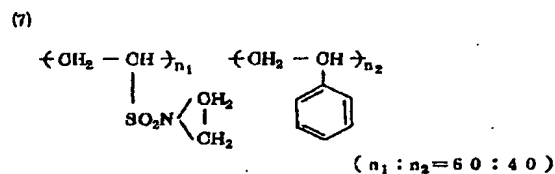
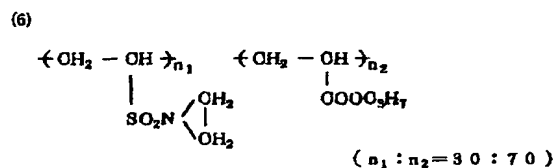
以下にこれらのブレポリマーの代表的具体例を挙げる。

[エポキシ基を有するものとしては、]

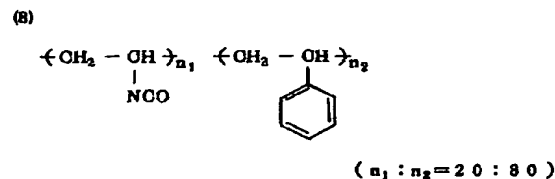


-27-

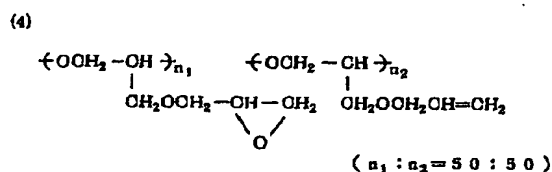
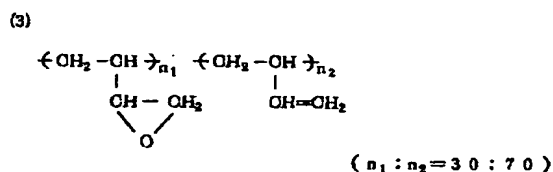
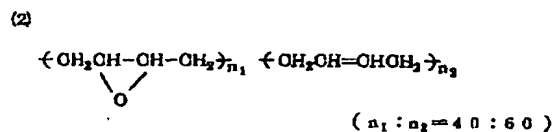
[エチレンイミノ基を有するものとしては、]



[イソシアネート基を有するものとしては、]

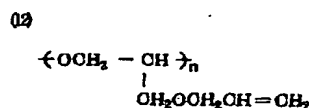
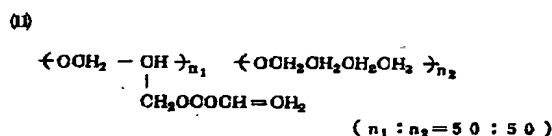
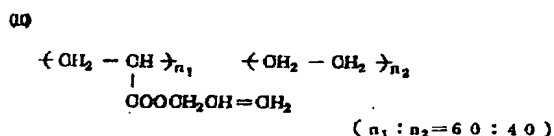
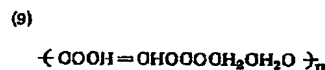


-29-



-28-

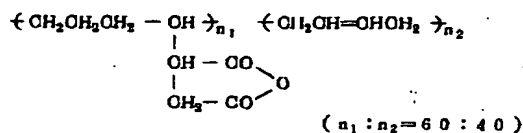
[二重結合の基を有するものとしては、]



-30-

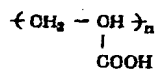
〔酸無水物の基を有するものとしては、〕

03

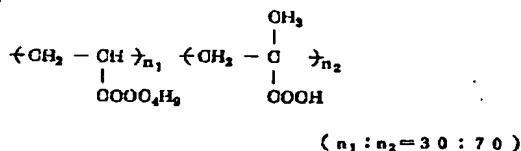


〔カルボキシル基を有するものとしては、〕

04



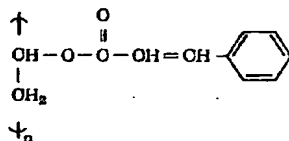
05



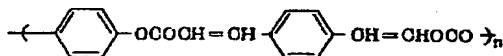
-31-

〔光により架橋重合するものとしては、〕

06



(2)



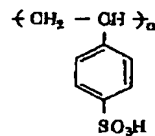
前記のもの以外にポリ-1,2-ブタジエン、 α 、 ω -ポリブタジエングリコール、マレイン化ポリブタジエン、末端アクリル変性ポリブタジエン等のブタジエン系プレポリマーも用いることができる。

プレポリマーの添加量は任意の割合で用いられるが、好ましくは単量体100重量部当り5~95重量部、特に好ましくは10~70重量部であり、5重量部以下の場合にはオフセット防止効果および

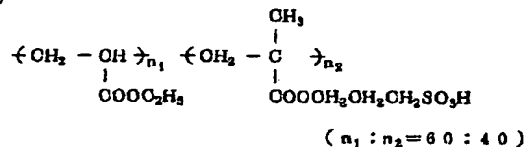
-33-

〔スルホ基を有するものとしては、〕

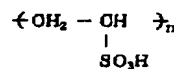
07



07



08



-32-

定着特性向上に寄与しない場合があり、また95重量部以上では粘着性が過大になりやすく、このためトナーの保存性、流動性が悪化し、逆にオフセット現象が増大する傾向があり、好ましくない。

本発明のトナーには単量体の重合時、または重合体を得た後に必要に応じて顔料、染料等の任意の着色剤を添加することができる。これらの着色剤は公知のものであって、例えばカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオギザレート、ランプブラック、オイルブラック、アゾオイルブラック、ローズベンガルおよびそれらの混合物である。また、印書された文書の従来のゼログラフ複写が所望されている所では、トナーは、例えばカーボンブラックの如き黒色染料またはアマブラストブラック染料の如き、黒色染料から製造されても良い。

本発明のトナーに用いられる着色剤の添加量は

-34-

偏広く採用されるが、通常、単量体100重量部に対して1~20重量部である。

重合体を得た後に着色剤を含有させる場合も前記に準じて添加すればよい。

本発明のトナーをローラ定着方法（特に熱ローラ定着方法）に用いる場合、オフセット防止のために離型剤を添加することができる。この離型剤は種々のものが知られており、最も好ましいのは低分子量オレフィン重合体である。

この低分子量オレフィン重合体は、単量体成分としてオレフィンのみを含有するオレフィン重合体または単量体成分としてオレフィン以外の単量体を含有するオレフィン共重合体であつて、低分子量のものである。単量体成分としてのオレフィンには、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1もしくは不飽和結合の位置を異にするそれらの同族体または、例えば3-メチル-1-ブテン、3-メチル-2-ペンテン、3-プロピル-5-メチル-2

-35-

トリル、N,N-ジメチルアクリルアミド等のアクリル型誘導体、たとえばアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の有機酸類、ジエチルフマレート、 β -ビネン等種々のものをあげることができる。

本発明に用いる低分子量オレフィン重合体は、前記の如きオレフィンを少なくとも2種以上単量体成分として含有するオレフィンのみからなるオレフィン重合体、たとえばエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブタン共重合体、エチレン-ペンテン共重合体、プロピレン-ブタン共重合体、プロピレン-ペンテン共重合体、エチレン-3-メチル-1-ブタン共重合体、エチレン-プロピレン-ブタン共重合体等または前記の如きオレフィンの少なくとも1種と前記の如きオレフィン以外の単量体の少なくとも1種とを単量体成分として含有するオレフィン共重合体、たとえばエチレン-ビニルアセテート共重合体、エチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、エチレン-ビニルクロライド共重合体、エチレン-メチルアクリ

-37-

レ-ヘキセン等のそれらに分岐鎖としてアルキル基を導入されたもの等あらゆるオレフィンが包含される。

また、オレフィンとともに共重合体を形成する単量体成分としてのオレフィン以外の単量体としては、たとえばビニルメチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等のビニルエーテル類、たとえばビニルアセテート、ビニルブチレート等のビニルエステル類、たとえばビニルフルオリド、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ビニルクロライド、ビニリデンクロライド、テトラクロロエチレン等のハロオレフィン類、たとえばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、n-ブチルメタアクリレート、ステアシルメタアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート、n-ブチルアミノエチルメタアクリレート等のアクリル酸エステル類もしくはメタアクリル酸エステル類、たとえばアクリロニ

-36-

レート共重合体、エチレン-メチルメタアクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、プロピレン-ビニルアセテート共重合体、プロピレン-ビニルエチルエーテル共重合体、プロピレン-エチルアクリレート共重合体、プロピレン-メタアクリル酸共重合体、ブタン-ビニルメチルメタアクリレート共重合体、ペンテン-ビニルアセテート共重合体、ヘキセン-ビニルブチレート共重合体、エチレン-プロピレン-ビニルアセテート共重合体、エチレン-ビニルアセテート-ビニルメチルエーテル共重合体等である。

本発明に用いる低分子量オレフィン重合体のうち単量体成分としてオレフィン以外の単量体を含有するものにおいては、共重合体中に含有するオレフィン成分はできるだけ多いものが望ましい。なぜなら一般にオレフィン成分の含有量が小になる程離型性が小さくなり、またトナーの流動性、面像性等の特性が劣化する傾向があるからである。このため共重合体中のオレフィン成分の含有量はできるだけ多いものが望ましく、とくに約50モ

-38-

ル%以上のオレフィン成分を含有するものが本発明において有効に使用される。

本発明の低分子量ポリオレフィン重合体の分子量は通常の高分子化合物で云う低分子量の概念に含まれるものであればよいが、一般的には重量平均分子量(\overline{M}_w)で1,000~45,000、好ましくは2,000~6,000のものである。

本発明の低分子量ポリオレフィン重合体は軟化点が100°~180℃、特に130°~160℃を有するものが好ましい。

本発明に用いる低分子量ポリオレフィン重合体の使用量はトナーの樹脂成分100重量部当り1~20重量部、好ましくは3~15重量部であり、1重量部未満では充分なオフセット防止効果を有しない場合があり、または20重量部を超える場合では重合中ゲル化することがあるので好ましくない。

本発明のトナーを一成分系現像剤として用いるとき任意の磁性体を添加することができる。又、この場合、絶縁性磁性トナーとしてもよいし、導

電性磁性トナーとしてもよく、必要に応じて導電性材料を添加してもよい。かかる一成分系磁性トナーとする場合は転写画像が乱れない等の効果も得られる。

この磁性体は酸性、中性、塩基性の任意の磁性体が用いられるが、単量体の重合時に存在させる時はpHが6以上、好ましくはpHが6~10の磁性体が良い。

本発明において使用される磁性体としては、磁場によって、その方向に強く磁化する物質であり、好ましくは黒色であり樹脂中に良く分散して化学的に安定であり、更に粒径としては1μ以下の微粒子状のものが容易に得られる事が望ましく、マグネタイト(四三酸化鉄)が最も好ましい。代表的な磁性または磁化可能な材料としては、コバルト、鉄、ニッケルのような金属；アルミニウムコバルト、銅、鉄、鉛、マグネシウム、ニッケル、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、タタン、タンダスチン、バナジウムのような金属の

合金およびその混合物；酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化チタンおよび酸化マグネシウムのような金属酸化物を含む金属化合物；窒化バナジウム、窒化クロムのような耐火性窒化物；炭化タンダスチンおよび炭化シリカのような炭化物；フェライトおよびそれらの混合物等が使用し得られる。これらの強磁性体は平均粒径が0.1~1μ程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量は樹脂成分100重量部に対し約50~300重量部である事が望ましく、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し90~200重量部である。

本発明のトナーは以上の如くして得られるが、単量体の重合時、あるいは重合体を得た後トナー製造する際、トナー用として公知の結着剤樹脂をさらに組合せてもよい。

本発明のトナーを用いて、例えば電子写真法により画像を形成するには、セレン感光体、または酸化亜鉛、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、碲セレン化カドミウム、酸化鉛、硫化水銀等の無

機光導電性材料を結着剤樹脂中に分散含有せしめた感光層を導電性支持体上に設けた感光体、またはアントラセン、ポリビニルカルバゾール等の有機光導電性材料を必要に応じて結着剤樹脂中に含有せしめた感光層を導電性支持体上に設けた感光体を用いられる。かかる感光体の感光層表面に、例えばコロトロンまたはスコロトロン帯電器を用いてコロナ放電により全面帯電を行ない、次いでこれに光等により像様の露光をほどこして静電荷像を形成する。次いで、この静電荷像を、例えばカスケード法または磁気ブラシ法により、例えば本発明のトナーと硝子玉または鉄粉キャリアーとの混合体からなる現像剤で現像してトナー像を形成する。このトナー像は、例えばコロナ放電下に転写紙と圧着されて転写紙上に転写される。この転写紙上に転写されたトナー像は、例えば融型性を有する弗素系樹脂またはシリコンゴムで被覆された熱ロール定着器により加熱定着される。

本発明に用いられる一般式(I)又は(II)で示される含金属染料は、荷電制御剤として、荷電制御

能力が優れていることに加えて、単量体との相溶性が良好であり、重合を阻害しないことが有利に用いられる点であり、懸濁重合法においては懸濁粒子の安定性を阻害しないことにおいても優れており、後記実施例からも明らかな如く、従来の溶融練法に比べ格段の効果を發揮できる。

本発明のトナーによれば一般式(1)又は(2)で示される含金属染料の存在下に単量体を重合して得られる重合体を用いるため、通常の溶融練内系に比較して荷電制御剤である含金属染料の均一分散が可能であり、そのため、結着剤用樹脂による帯電を荷電制御剤によって充分制御することができ、トナーの帯電量分布がシャープとなり、画像品質が良好となる。また均一分散となっていることで、トナー粒子からの荷電制御剤の脱離が起りにくく、キャリアの汚染が極めて少ないこと、更にトナー自体が球形であるため、流動性が良く、長期保存安定性が良好であり、現像機内でのトナーの微粉化が起りにくいことにより、本発明による現像剤は連続使用に対して、長寿命

-43-

ラム6水和物3.9部、ホルムアミド100部、酢酸ナトリウム8部の混合物を110℃、5時間加熱し、5% NaOH溶液500部に反応液を加え、析出した沈澱をろ取、水洗、乾燥し、暗赤紫色の含金属染料12.8gが得られた。

この含金属染料を用いて、トナーを製造する。即ち、ステレン70部、n-ブタジエンメタクリレート30部、Raven 1250(カーボンブラック、コロンビアカーボン社製)5部、アゾビスイソブチロニトリル3部、ニッコール NISSO-PB-1000(α, ω-ニボリブタジエングリコール分子量1000日本曹達製)10部、ジエチレングリコールメタクリレート1部、ビスコール550P(低分子量ポリプロピレン三洋化成工業製)5部および例示化合物①2部を混合分散せしめて重合組成物を作り、これを容量2Lのセパラブルフラスコ内の1.25重量%ポリビニルアルコール水溶液に加え、TKホモミキサー(特殊機械工業製)により回転数4000 r.p.m.の撹拌速度で撹拌した。30分間撹拌した後における分

となる。

以下実施例により本発明を例証する。尚、以下の実施例において示す「部」は特にことわりのない限り「重量部」を示す。

実施例-1

荷電制御剤として、特公昭41-12915号公報に記載の方法に準じて前記例示化合物①で示される本発明の含金属染料を調整した。

合成例

2-アミノフェノール-N-(1-ブチル)-5-スルホンアミド18.4部を水100部、濃塩酸25部の溶液に溶かし、氷冷しながら水20部、亜硝酸ナトリウム5部の溶液を滴下し、さらに氷冷下に1時間反応してジアゾ化する。次にp-ナフトール10.6部を水200部、水酸化ナトリウム10部の溶液に溶かし、5~10℃に冷やし上記ジアゾ溶液を滴下し、さらに2時間反応し、析出した沈澱をろ取、乾燥し、モノアゾ染料25.5部が得られた。

次に、このモノアゾ染料14.5部、塩化第二タ

-44-

酸粒子の粒径範囲は10~15ミクロンであつた。その後80℃に昇温し通常の撹拌機により回転数1000 r.p.m.の撹拌速度で撹拌しながら6時間重合反応を進めて重合を完了せしめた。

重合完了後、固形物を分別して乾燥させ、平均粒径13ミクロンの本発明の二成分系現像剤用トナーを得た。

この発明のトナー2重量部と平均粒径6.5ミクロンの鉄粉に、ステレン(30重量部)-メチルメタクリレート(70重量部)の共重合体を流動化ベッド装置を用いてコーティングしたキャリア98重量部とを混合して二成分系現像剤とした。ブローオフ法により測定したトナー帯電量は-193 μc/gであつた。

この二成分系現像剤を常温、常湿(20℃、60%RH)および高温、高湿(40℃、85%RH)の条件下でユービックス-V(U-Bix-V小西六写真工業製)を用いて画像を形成した。得られたトナー画像は共にカブリがなく、鮮明で黒化度が高く、荷電安定性は、2万枚コピー後も

-45-

-46-

帯電量 $-18.0 \mu\text{c}/\text{g}$ と劣化はなく、画像も良好であった。

実施例-2

実施例-1の例示化合物①を用いて一成分系磁性トナーを製造する。即ち、マビコブラックBLE-500〔四三酸化鉄粉末、チタン工業（株）製〕67部、過酸化ベンゾイル1部、ステレン100部、トリエチレングリコールメタクリレート0.5部および上記例示化合物①1部を混合して重合組成物を作った。一方、容量2Lのセパラブルフラスコにリン酸三マグネシウム1.5部を採って蒸留水を加え、これに前記重合組成物を添加し、以下実施例-1と同様の方法で一成分系磁性トナーを製造し、セレン感光体を用い画像試験を行なった。得られたトナー画像は、前記各条件ともカブリがなく鮮明で黒化度が高かった。

実施例-3

実施例-1において例示化合物①に代えて例示化合物②を用いた以外は実施例-1と全く同様にして二成分系現像剤を調整し、同じくコピーテスト

を行ったところ、実施例-1と同じ好結果が得られた。

比較例-1

溶融混練法によるトナー製造法に基づいて二成分系トナーを製造した。

ポリステレン70部、ポリ-n-ブチルメタクリレート30部、Raven 1250 5部、例示化合物①2部を混合し、溶融練肉、冷却、粉碎して粒径が $10 \sim 15$ ミクロンの二成分系現像剤用トナーを得た。ブローオフ法により測定したトナー帯電量は $-17.0 \mu\text{c}/\text{g}$ であった。

実施例-1と同様の方法で、現像剤を調整し、同様の方法で、コピーテストを行なったところ、2万枚コピーでは画像濃度低下、地カブリが発生していた。また、トナー帯電量は $-10.5 \mu\text{c}/\text{g}$ に劣化した。

比較例-2

実施例-1の例示化合物①の代りに銅フタロシアニングリーン Fastgen Green S (C.I.No.74280 大日本インキ化学工業（株）製)を用いた他は実施例

-47-

-48-

-1と同様にして、粒径が $10 \sim 15$ ミクロンの二成分系現像剤用トナーを得た。ブローオフ法により測定したトナー帯電量は $-18.3 \mu\text{c}/\text{g}$ であった。

実施例-1と同様の方法で、現像剤を調整し、同様の方法で、2万枚コピーテストを行ったところ、画像濃度低下、地カブリ発生により、文字の可読性が悪く、所望のコピーが得られなかった。またトナー帯電量は $-13.3 \mu\text{c}/\text{g}$ に劣化した。

特許出願人 小西六写真工業株式会社
代理人 弁理士 坂口 信昭
(ほか1名)

手続補正書(自発)

昭和57年 11月 8日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年 特 許 願 第 173892 号

2. 発明の名称

静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

フリガナ
住

フリガナ
氏 名(名称)(127) 小西六写真工業株式会社

4. 代理人 〒105

住 所 東京都港区虎ノ門2丁目6番10号
後藤ビル4階 電話 501-1444
氏 名 (7321) 弁理士 坂口 信昭
(ほか1名)

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書(発明の詳細な説明の欄)

8. 補正の内容

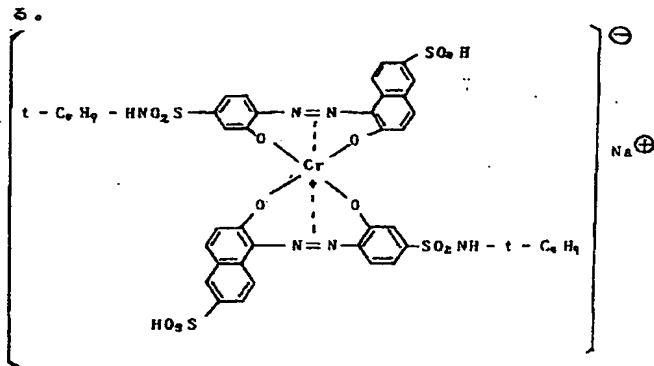
別紙の通り

-49-

昭和58年12月28日

補正の内容

- 1 明細書中第11頁の構造式⑤を次の如く訂正する。



- 2 同書第47頁第18行～第19行に「例示化合物……用いた」とあるを「例示化合物①に代えて例示化合物②を用いた」と補正する。

以上

(1)

補正の内容 (特願昭57-173892)

明細書について次の通り補正する。

- 第26頁第14行および第31頁第5行に「カルボキシ基」とあるのを「カルボキシル基」と補正する。
- 第26頁第15行および第32頁第1行に「スルホ基」とあるのを「スルホン基」と補正する。
- 第35頁第17行に「テセン-1」とあるのを「デセン-1」と補正する。
- 第39頁第5～6行に「重量平均分子量 (\overline{M}_w)」とあるのを「数平均分子量 (\overline{M}_n)」と補正する。
- 第45頁第12～13行に「ジエチレングリコールメタクリレート」とあるのを「ジエチレングリコールジメタクリレート」と補正する。
- 第48頁第17行に「U-B I x-V」とあるのを「U-B I x-3000」と補正する。
- 第47頁第6～7行に「67部」とあるのを「100部」と補正する。

1

特許庁長官 若杉 和夫 殿

- 1 事件の表示

昭和57年特許願第173892号

- 2 発明の名称

静電荷像現像用トナーおよびその製造方法

- 3 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 (127) 小西六写真工業株式会社

- 4 代理人 〒105

住 所 東京都港区虎ノ門2丁目6番10号
松藤ビル4階 ☎501-1444

氏 名 (7321) 弁理士 坂口 信昭

(ほか1名)

- 5 補正命令の日付 自 発

- 6 補正により増加する発明の数

- 7 補正の対象

明細書 (発明の詳細な説明の欄)

- 8 補正の内容

別紙の通り

- 8 第47頁第8行に「トリエチレングリコールメタクリレート」とあるのを「トリエチレングリコールジメタクリレート」と補正する。

以上

2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.